

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公報番号

特表平8-500622

(43)公表日 平成8年(1996)1月23日

(51) Int.Cl.*	識別記号	府内整理番号	F I
C 08 J 5/14		9267-4F	
B 05 D 5/00	B	0420-4D	
		0420-4D	
7/02			
B 24 D 3/32		9135-3C	
H 01 L 21/304	3 4 1	E 8932-4M	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 33 頁)

(21)出願番号	特願平6-506309
(86) (22)出願日	平成5年(1993)8月2日
(85)翻訳文提出日	平成7年(1995)2月17日
(86)国際出願番号	PCT/US93/07256
(87)国際公開番号	WO94/04599
(87)国際公開日	平成6年(1994)3月3日
(31)優先権主張番号	932,161
(32)優先日	1992年8月19日
(33)優先権主張国	米国(US)

(71)出願人	ロデール インコーポレーテッド アメリカ合衆国 デラウェア州 19713 ニューヨーク ベレーヴロード 451 ダ イヤモンド ステート インダストリアル パーク
(72)発明者	レインハーツ ハインツ エフ. アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 19317 チャップズフォード、マッカーシー ロード 19
(74)代理人	弁理士 辻本 一義

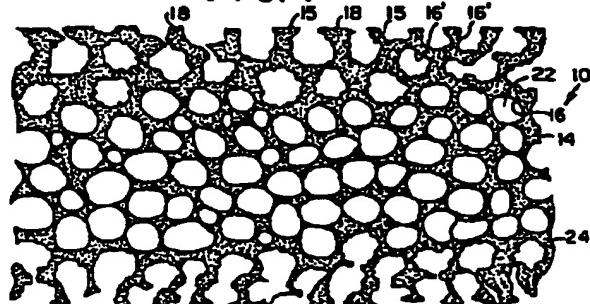
最終頁に続く

(54)【発明の名称】高分子微小エレメントを含む高分子基材

(57)【要約】

本発明は半導体デバイスを研磨又は平坦化するような、加工品の表面を変える製品又は研磨パッド(10)に関する。本製品は各高分子微小エレメント(16)が空隙スペース(22)を有する、複数の高分子微小エレメントが含浸された高分子マトリックス(14)を備える。本製品は作業面(18)および作業面に隣接する副表面を有する。本製品が作業環境に接する時、製品の作業面における高分子微小エレメント(16)は副表面に埋め込まれた高分子エレメントよりも硬さが減じる。本製品の作業面は使用の間に研削されるため、パッドの作業面は連続的に再生可能となる。別の好ましい実施例においては、作業面がミニサイズの溝またはマクロサイズの溝、あるいはその双方を備えることができる。

FIG. 1



【特許請求の範囲】

1. 加工品の表面を変える製品で、前記製品が複数の高分子微小エレメントが含浸された高分子マトリックスから成り、各高分子微小エレメントが空隙スペースを有し、前記製品が作業面および前記作業面に隣接する副表面を有するものにおいて、前記製品が作業環境に接する時、前記製品の前記作業面における高分子微小エレメントが副表面に埋め込まれた高分子微小エレメントよりも硬さが減じるもの。
2. クレーム1に従う製品において、前記高分子微小エレメントの少なくとも一部分が全体的に柔軟性を有するもの。
3. クレーム1に従う製品において、前記高分子微小エレメントが前記高分子マトリックスの全体にわたって実質的に均一に配分されているもの。
4. クレーム1に従う製品において、前記高分子マトリックスがウレタンポリマーから成るもの。
5. クレーム1に従う製品において、前記作業面に位置する前記高分子微小エレメントの少なくとも一部分が前記作業環境との接触につれて軟化するもの。
6. クレーム1に従う製品において、前記作業面に位置する前記高分子微小エレメントの少なくとも一部分が前記作業環境との接触につれて膨張するもの。
7. クレーム1に従う製品において、前記高分子微小エレメントの少なくともある部分が複数の空隙スペースを有するもの。
8. クレーム1に従う製品において、前記空隙スペースが大気圧より大きい圧力でガスを含むもの。
9. クレーム1に従う製品において、前記高分子微小エレメントの各々が約150 μm 以下の平均直径を有するもの。
10. クレーム9に従う製品において、前記高分子微小エレメントの各々の前記平均直径が約10 μm であるもの。
11. クレーム1に従う製品において、前記高分子微小エレメントが約1 μm から約100 μm にわたる間隔を置いているもの。
12. クレーム1に従う製品において、前記高分子微小エレメントの少なくとも一部分が全体的に球状を有するもの。

13. クレーム1に従う製品において、前記高分子微小エレメントの少なくともある部分が中空の微小球体であり、各微小球体が約 $0.1\mu m$ の厚さのシェルを有するもの。

14. クレーム1に従う製品において、前記高分子微小エレメントの少なくとも一部分が浸透性を持つシェルを有し、それにより前記空隙スペースが前記作業環境に対して開かれるもの。

15. クレーム1に従う製品において、前記高分子微小エレメントがポリビニルアルコール、ペクチン、ポリビニールピロリドン (polyvinyl pyrrolidone) 、ハイドロキシエチルセルローズ (hydroxyethylcellulose) 、メチルセルローズ、ハイドロプロピルメチルセルローズ (hydropropylmethylcellulose) 、カーボキシメチルセルローズ (carboxymethylcellulose) 、ハイドロキシプロピルセルローズ (hydroxypropylcellulose) 、ポリアクリル酸 (polyacrylic acids) 、ポリアクリルアミド (polyacrylamides) 、ポリエチレングリコール (polyethylene glycols) 、ポリハイドロキシエーテルアクリライト (poly-hydroxyetheracrylates) 、澱粉、マレイン酸共重合体 (maleic acid copoly-mers) 、ポリエチレンオキシド (polyethylene oxide) 、およびポリウレタン (polyurethanes) で構成されるグループから選択された少なくとも一つの材料から成るもの。

16. クレーム1に従う製品において、前記作業面の厚さが約 $5\mu m$ から約 $60\mu m$ にわたるもの。

17. クレーム1に従う製品において、前記製品の厚さが前記作業面の主要平面に対して全体的に垂直の方向で約 $300\mu m$ と約 $400\mu m$ の間にあるもの。

18. クレーム1に従う製品において、前記作業面が約 $1000\mu m$ 未満の幅を持つ加工構造を備えるミクロサイズの溝をさらに備えるもの。

19. クレーム1に従う製品において、前記作業面が約 $1000\mu m$ と約 $5mm$ の間の幅を持つ加工構造を備えるミニサイズの溝をさらに備えるもの。

20. クレーム1に従う製品において、前記作業面が約 $5mm$ より大きい幅を持つ加工構造を備えるマクロサイズの溝をさらに備えるもの。

21. クレーム1に従う製品において、前記作業面が複数の加工構造を備える溝

で、前記加工構造の各々が約0.1mmから約10mmの間の間隔を置き、約1mmと約10mmの間の深さを有するものをさらに備えるもの。

22. クレーム1に従う製品において、前記作業面が前記高分子微小エレメントの平均直径の約1000倍未満の長さを第1の寸法で有する加工構造を持つ溝をさらに備えるもの。

23. クレーム1に従う製品において、前記作業面が前記高分子微小エレメントの平均直径の約2000倍未満の深さを有する加工構造を備える溝をさらに備えるものの。

24. 複数の高分子微小エレメントが含浸された高分子マトリックスから成る加工品の表面を変える製品で、各高分子微小エレメントが空隙スペースを有し、前記製品が溝の付いた作業面で、加工構造と前記作業面に隣接する副表面を備えるものを有するものにおいて、前記製品が作業環境に接する時、前記製品の前記作業面における高分子微小エレメントが前記副表面に埋め込まれた高分子微小エレメントよりも硬さが減じるもの。

25. 製品との接触により平坦化される半導体デバイスで、前記製品が複数の高分子微小エレメントが含浸された高分子マトリックスから成り、各高分子微小エレメントが空隙スペースを有し、前記製品が作業面と前記作業面に隣接する副表面を備えるものにおいて、前記製品が作業環境に接する時、前記製品の前記作業面における高分子微小エレメントが前記副表面に埋め込まれた高分子微小エレメントよりも硬さが減じ、それにより前記半導体デバイスが前記製品の前記作業面との接触により平坦化された表面を備えるもの。

26. 作業環境と接触する製品の作業面を再生する方法で、前記製品が加工品の表面を変える目的を有するものにおいて、

高分子マトリックスを備える製品を設ける段階と、

前記高分子マトリックスに各高分子微小エレメントが空隙スペースを有する複数の高分子微小エレメントを含浸する段階で、前記製品が作業面および前記作業面に隣接する副表面を有するものと、

前記作業面に隣接して位置する高分子微小エレメントのシェルの少なくとも一部分を開口する段階で、前記開口された高分子微小エレメントが前記副表面

に埋め込まれた高分子微小エレメントよりも硬さが減じるようにするものとを具備するもの。

27. クレーム26に従う方法において、前記高分子微小エレメントの前記シェルを開口する段階が前記微小エレメントの前記シェルの一部分を薄切り、研削、切断および孔明けする段階のうち少なくとも一つを備えるもの。

28. 製品の作業面を再生する方法で、前記製品が加工品の表面を変える目的を有するものにおいて、

高分子マトリックスを備える製品を設ける段階と、

前記高分子マトリックスに各高分子微小エレメントが空隙スペースを有する複数の高分子微小エレメントを含浸する段階で、前記製品が作業面および前記作業面に隣接する副表面を有するものと、

前記製品を作業環境と接触させる段階と、

前記作業面に隣接して位置する高分子微小エレメントのシェルの少なくとも一部分を化学的に変える段階で、前記部分的に変えられた高分子微小エレメントが前記副表面に埋め込まれた高分子微小エレメントよりも硬さが減じるようにするものとを具備するもの。

29. 作業環境と接触する製品の作業面の一部分に位置する高分子微小エレメントの有効剛性を減少する方法で、

高分子マトリックスを備える製品を設ける段階と、

前記高分子マトリックスに各高分子微小エレメントが空隙スペースを有する複数の高分子微小エレメントを含浸する段階で、前記製品が作業面および前記作業面に隣接する副表面を有するものと、

前記高分子微小エレメントを備える前記作業面の前記部分に溝を付ける段階とを具備するもの。

30. クレーム29に従う方法で、前記作業面の前記部分にミクロサイズの溝を付ける段階を備えるもの。

31. クレーム29に従う方法で、前記作業面の前記部分にミニサイズの溝を付ける段階を備えるもの。

32. クレーム29に従う方法で、前記作業面の前記部分にマクロサイズの溝を

付ける段階を備えるもの。

33. クレーム29に従う方法において、前記作業面の前記部分に溝を付ける段階が前記作業面の前記部分を機械加工、浮彫り、ターニング、研磨、模写およびレーザ加工する段階のうち少なくとも一つをさらに備えるもの。

34. クレーム29に従う方法で、前記作業面の前記部分に碎片パターンを施す段階を備えるもの。

35. クレーム29に従う方法で、前記作業面の前記部分に雑然とした碎片パターンを施す段階を備えるもの。

36. 製品を利用して半導体デバイスの表面を平坦化する方法で、

高分子マトリックスを備える製品を設ける段階と、

高分子マトリックスに各高分子微小エレメントが空隙スペースを有する複数の高分子微小エレメントを含浸する段階で、前記製品が作業面および作業面に隣接する副表面を有するものと、

前記製品を作業環境に接触させる段階で、前記製品の前記作業面における高分子微小エレメントが前記副表面に位置する高分子微小エレメントよりも硬さが減じるようにするものと、

前記半導体デバイスの前記表面に前記製品の作業面を接触させる段階とを具備するもの。

【発明の詳細な説明】

高分子微小エレメントを含む高分子基材

発明の分野

本発明は高分子微小エレメントが含浸された高分子基材 (polymeric substrate) と、その製造および使用の方法に関し、特に半導体デバイス (device) のような材料を研磨する際に用いる製品に関する。

発明の背景

本製品が有用な、研磨、平坦化 (planarizing) およびその他の作業に用いられる従来の高分子基材又は研磨パッドは、基質材料の選択に影響する様々な作業条件にさらされる。例えば、研磨されている加工品の性質、研磨速度ならびに圧力における変動、研磨作業の間に生ずる温度上昇、および作業に用いる研磨スライバーの性質が基材の選択に影響を与える。

従来の高分子研磨パッドは、多くの場合、重合と混合および最終パッド製品の切断と成形の不正確な制御に起因する、品質のばらつきを有する。従って、研磨されている加工品に与えられる表面品質、原料除去率および平坦化率のような研磨特性がパッドバッチ間で特に大きく変動する。

従来の研磨パッドは一般的にその厚さ全体を通して不均一な物理的性質を有する多重積層 (multilayer laminations) 又は複層基材 (stratified substrates) から形成されている。半導体デバイスを研磨するため広く用いられる典型的な複層パッドの例は、ポリテックス スーパリーム (Politex Supreme) パッドで、デラウェア州ニューアークのロデール社 (Rodel Incorporated) から市販されている。典型的なポリテックス スーパリーム パッドはポリエステルフェルトから成る 1 mm から 2 mm 厚の堅固であるが弾力性のある多孔質底部層とポリウレタン結合材を含む数層から構成されている。約 0.05 mm から 0.3 mm 厚の海綿状で弾力性のある微小多孔質ウレタン層が底部層の上に積層されている。頂部層は垂直方向の、傾斜の付いた細孔を有し、細孔の傾斜がパッドの頂部に向かって狭くなっている垂直ウレタン構造 (vertical urethane structures) から構成されている。頂部層は極めて柔らかく、多孔質で弾力性がある。典型的な研磨作業では、このよ

うな複層パッドの頂部層が急速に磨耗する。頂部層が磨耗して後続の層が露出するにつれ、パッドの研磨特性が変化して不均一な研磨率をもたらし、加工品表面における均質でない研磨特性を生ずる。

従来の研磨パッドは典型的に溝の付いた(textured)表面を有する。パッドの「ミクロサイズの溝(microtexture)」は製造後にできるパッドに本質的な微小で大量の溝である。従来のパッドの静的形態又はミクロサイズの大量の溝に影響する要因の中には波形、穴、皺、隆起、裂け目、凹み、突起及び間隙のような作業面の性質又は溝、ならびに個別の模様(features)又は加工構造(artifacts)のサイズ、形状、および分布、頻度又は間隔がある。典型的な研磨パッドにおいては、パッドのミクロサイズの溝が殆どランダムで、製造工程に固有な要素の結果である。製造工程における多数の変動要素の故に、細孔サイズ、形状および分布のような変動要素を制御する試みは数えるほどしか行われていない。パッドの溝に影響する可能性がある他の特性には、一寸挙げるだけでも硬さ、弾力性、厚さ、浸透性および抵抗力がある。

「ミニサイズの溝付き(minitextureized)」パッドは、パッド上にレーザの使用又はパッド材料中に空気やガスを混入することで得られる中間サイズの溝の付いた加工構造がある。

「マクロサイズの溝(macrotextures)」、すなわち、大型サイズの溝が付いた加工構造は、パッドの作業面に例えば浮き彫り、薄膜削り、孔あけまたは機械加工、およびそれらのすべてを施すことで作れる。従来の研磨パッドでは、個別のマクロサイズの溝加工構造又は模様の間隔あるいはサイズ、ないしその双方は一般的に 5 mm 以上である。これら加工構造の間隔およびサイズは極めて規則的であり、反復的である。

従来の研磨パッドは例えば酸化セリウム、酸化チタン、酸化アルミニウム、炭化バリウム、ガラス粉末と纖維、挂藻土、べんがら(rouge)、炭化カルシウム、ダイヤモンド、および炭素のような種々の固形粒子を含む場合がある。典型的に、このような粒子の機械的混合と配分がこれまで十分に調整されていなかった。

添加物の粒子分布が分子規模で最適化され得る研磨および他の作業用の基材を得ることが望ましい。基材の表面がそれ自体で再生し、表面が加工品と接触する

につれて大きく変化しない高分子基材を得ることも望ましい。マイクロ規模で一連の硬度変化を有し、研磨作業の間に滓（廃液、研磨粉等）を除去する助けとするためミニ又はマクロ規模で溝が付けられる研磨基材も利点があると思われる。

発明の要約

簡単に言うと、本発明の態様の一つは、加工品の表面を変える製品である。本製品は複数の高分子微小エレメントが含浸された高分子マトリックス(polymeric matrix)から成る。各高分子微小エレメントは空隙スペースを有する。本製品は作業面および作業面に隣接する副表面を有する。本製品が作業環境(working environment)に接する時、製品の作業面における高分子微小エレメントは副表面に埋め込まれた高分子微小エレメントよりも硬さが減じる。

本発明の別の態様は、加工品の表面を変える製品である。本製品は複数の高分子微小エレメントが含浸された高分子マトリックスから成る。各高分子微小エレメントは空隙スペースを有する。本製品は凹凸化(texturized)した作業面およびこの作業面に隣接する副表面を有する。本製品が作業環境に接する時、製品の作業面における高分子微小エレメントは副表面に埋め込まれた高分子微小エレメントよりも硬さが減じる。

本発明のさらに別の態様は、製品との接触により平坦化される半導体デバイスである。本製品は複数の高分子微小エレメントが含浸された高分子マトリックスから成る。各高分子微小エレメントは空隙スペースを有する。本製品は作業面および作業面に隣接する副表面を有する。本製品が作業環境に接する時、製品の作業面における高分子微小エレメントは副表面に埋め込まれた高分子微小エレメントよりも硬さが減じる。半導体デバイスは、本製品の作業面に接して平坦化される面を有する。

本発明の別の態様は、作業環境に接する製品の作業面を再生する方法である。本製品は、加工品の表面を変えるためのものである。本方法は下記の段階から成るものである。高分子マトリックスを有する製品を備える段階。高分子マトリックスを、それぞれが空隙スペースを有する複数の高分子微小エレメントで含浸す

る段階、ここでは製品は作業面および作業面に隣接する副表面を有するものであ

る。開かれた高分子微小エレメントが副表面に埋め込まれた高分子微小エレメントよりも硬さが減じるように、作業面に隣接する高分子微小エレメントの一部のシェル (shell) の少なくとも一部分を開く段階。

本発明のさらに別の態様は、製品の作業面を再生する方法である。本製品は、加工品の表面を変えるためのものである。本方法は下記の段階から成るものである。高分子マトリックスを有する製品を備える段階。高分子マトリックスを、それが空隙スペースを有する複数の高分子微小エレメントで含浸する段階、ここでは製品は作業面および作業面に隣接する副表面を有するものである。本製品を作業環境に接触させる段階。化学的に変化した高分子微小エレメントが副表面に埋め込まれた高分子微小エレメントよりも硬さが減じるように、作業面に隣接している高分子微小エレメントの一部のシェルの少なくとも一部分を化学的に変える段階。

本発明の別の態様は、作業環境に接する製品の作業面の一部分に位置する高分子微小エレメントの有効硬度を減少する方法である。本方法は下記の段階から成るものである。高分子マトリックスを有する製品を設ける段階。高分子マトリックスを、それが空隙スペースを有する複数の高分子微小エレメントで含浸する段階、ここでは製品は作業面および作業面に隣接する副表面を有するものである。高分子微小エレメントを含む作業面の一部分を凹凸化 (texturizing) する段階。

本発明のさらに別の態様は、製品を利用して半導体デバイスの表面を平坦化する方法である。本方法は下記の段階から成るものである。高分子マトリックスを有する製品を備える段階。高分子マトリックスを、それが空隙スペースを有する複数の高分子微小エレメントで含浸する段階、ここでは製品は作業面および作業面に隣接する副表面を有するものである。製品の作業面における高分子微小エレメントが副表面における高分子微小エレメントよりも硬さが減じるように製品を作業環境に接触させる段階。半導体デバイスの表面に製品の作業面を接触させる段階。

図面の簡単な説明

添付図面を参照することによって、前述の要約ならびに下記の好ましい実施例の詳細な説明がより良く理解されると思われる。本発明を説明する目的で、ここに好ましい実施例が図示されているが、本発明は開示されている特定の方法および手段に限定されることは明らかである。

図1は本発明に関する製品の略断面図。

図2は本発明に関する製品の変更態様の略断面図。

図3は本発明に関する製品の変更態様の略断面図であって、製品作業面における微小エレメントが作業環境に接した時に膨張した状態を示す。

図4は、典型的な半導体デバイスの表面における模様間距離の関数としての平坦化率のグラフ。

図5は本発明に関するミニサイズの溝付きパッドの変更態様の概略線図。

図6は線6-6に沿う、図5のパッドの拡大部分断面図。

図7は本発明に関するマクロサイズの溝付きパッドの変更態様の概略線図。

図8は線8-8に沿う、図7のパッドの拡大部分断面図。

図9は本発明に関する碎片(fractal)パターンのミニサイズの溝付きパッドの変更態様。

図10は本発明に関する製品の微小球体の流量の関数としての比重を示す棒グラフ。

図11は本発明に関する製品の作業面における微小エレメントのシェルの一部をポメルゲート(pommelgate)して突き刺すデバイスの概略線図である。

好ましい実施例の説明

添付図面を参照すると、全体的に同様の参照数字が同様のエレメントを示しているが、図1-3、5-9および11に10、110、210、310および410の記号が付された、本発明に関する製品の実施例が示されている。

製品10は、ほぼ円形のシート又は研磨パッド12であることが好ましく、図5および7で最も良く示されている。当業者は、このパッド12は、必要に応じて例えばほぼ方形、長方形あるいは任意の適切な形状とすることができまするとわかるであ

ろう。

本発明の製品10はそれ自体研磨パッドとして使用できるし、あるいは、研磨スラリーが半導体デバイス、シリコンデバイス、クリスタル、ガラス、セラミック、高分子可塑材料、金属、石又は他の表面に所望の表面仕上げを施すために使用される研磨作業の基材として用いることもできる。本発明の製品10等から成る研磨パッド12は、当業者に周知で、市販で容易に入手できる潤滑油、冷却剤および種々の研磨スラリーと共に用いることができる。このようなスラリーの典型的な成分には、水やオイルのような液体媒体、酸化アルミニウム、炭化シリコン、二酸化シリコン、酸化セリウムおよびガーネットのような研磨剤、塩基、酸、塩、界面活性剤、または、加工品の性質による他の薬剤、あるいはこれらの組み合わせが含まれる。

製品10等は、例えば、ラッピング (lapping) 、平坦化、研磨又は成形のような研磨作業により加工品（図示せず）の表面（同じく図示せず）を変えるのに有用である。研磨される加工品は好ましくは、例えば水晶、シリコン、ガラス、電子および光学基板ならびに高密度多層電子デバイスのような裂けやすい物質から成るものとする。加工品は、ポリシリコン、熱酸化膜、および金属材料の多重層から成る半導体デバイス（図示せず）であり、各層は、その上にそれに続く層が付着される前に平坦化される。

図1で最も良く示されているように、製品10は好ましくは研磨および平坦化作業で典型的に用いられる水性流体スラリーを通さない高分子マトリックス14から成る。高分子マトリックス14はウレタン、メラミン、ポリエステル、ポリスルファン、ポリビニールアセテート、弗化炭化水素等、ならびにこれらの類似物、混合物、共重合体とグラフトから形成できる。当業者は研磨作業の間における研削磨耗に対して十分な韌性と剛性を備える他の任意の高分子も、本発明の精神と範囲に合致する形で使用可能であることを理解するものと思われる。現在のところ好ましい形として、高分子マトリックス14はウレタン重合体から成る。ウレタン重合体は好ましくはコネチカット州ミドルベリーのユニローヤル ケミカル社 (Uniroyal Chemical Co.) から市販で入手できるアジプレン (Adiprene) 種の生成物のようなポリエーテル系ウレタンプレポリマー (polyether-based liquid

urethane) から形成される。好ましいウレタンプレポリマー (liquid urethane) は重量比で約 9 から 9.3 % のイソシアネート基 (free isocyanate) を含有する。他のイソシアネートを帯びる生成物およびブリポリマーも本発明の精神と範囲に合致する形で使用可能である。

ウレタンプレポリマーは好ましくは多官能アミン、ジアミン、トリアミン又はウレタン／尿素橋かけ網目中に存在するヒドロキシル／アミンのような多官能ヒドロキシル化合物又は混合官能性化合物と反応して尿素化学結合および硬化／橋かけ重合体網目の形成を可能にするものであるものとする。現在のところ好ましいものとして、ウレタンプレポリマーは、ミシガン州アドリアンのアンダーソンデベロップメント社 (Anderson Development Co.) から生成物「Curene

- ④ 442」として市販で入手できる、4,4'-メチレンービス [2-クロロアニリン (chloroaniline)] (「MOCA」) と反応している。

図 1 で最も良く示されるように、高分子マトリックス 14 には複数の高分子微小エレメント 16 が含浸されている。好ましくは、高分子微小エレメントの少なくとも一部分が全体的に柔軟であるものとする。適切な高分子微小エレメントには無機塩、砂糖と水溶性ガムおよび樹脂が含まれる。このような高分子微小エレメントの例には、ポリビニールアルコール、ペクチン、ポリビニールピロリドン (polyvinyl pyrrolidone)、ハイドロキシエチルセルローズ (hydroxyethyl-cellulose)、メチルセルローズ、ハイドロプロピルメチルセルローズ (hydro-propylmethylcellulose)、カーボキシメチルセルローズ (carboxymethyl-cellulose)、ハイドロキシプロピルセルローズ (hydroxypropylcellulose)、ポリアクリル酸 (polyacrylic acids)、ポリアクリルアミド (polyacryl-amides)、ポリエチレングリコール (polyethylene glycols)、ポリハイドロキシエーテルアクリライト (polyhydroxyetheracrylates)、澱粉、マレイン酸共重合体 (maleic acid copolymers)、ポリエチレンオキシド (polyethyleneoxide)、ポリウレタン (polyurethanes)、およびそれらの組み合わせが含まれる。微小エレメント 16 は化学的に例えば分岐、ブロッキング、および橋かけにより可溶性、膨張力および他の特性を変えるように変性できる。

現在のところ好ましい形として、高分子微小エレメント16の各々は約 $150\mu\text{m}$

以下の平均直径を有し、さらに好ましくは、約 $10\mu\text{m}$ の平均直径を有するものとする。当業者は、微小エレメントの平均直径は変わる可能性があること、および同じ又は異なるサイズの微小エレメント16或いは異なる微小エレメント16の混合物を必要に応じて高分子マトリックス14に含浸できることを理解できよう。

現在のところ好ましい形として、高分子微小エレメント16の各々は約 $1\mu\text{m}$ から約 $100\mu\text{m}$ の間隔を置くものとする。好ましくは、高分子微小エレメント16は実質的に高分子マトリックス14の全体にわたって高剪断混合により均等に配分されるものとする。その結果生じた複合混合物が反応ウレタン重合体の粘度が微小エレメントの高分子混合物との十分な調合を可能にするには大きくなり過ぎる前に従来のモールドに移される。当業者は、種々の熱硬化性プラスチック及び硬化剤により異なる温度で低粘度領域(window)が変化する可能性があることを理解できよう。この結果生じた混合物はモールド中で約15分にわたってゲル化される。ゲル化時間は温度、並びに高分子マトリックス及び微小エレメントの選択のような要因に基づき変化することがある。混合物は次いで約200-22°Fで約4-6時間にわたって硬化され、室温(約70°F)まで冷却される。硬化温度は要因の中で特に高分子マトリックスおよび用いられる微小エレメントのタイプによって変化し得る。

この結果生じた製品10はモールドから取り出されて切断、薄切り等の作業で所望の厚さにされ、次いで整形されて研磨パッド12を形成する。当業者は、成形された混合物が切断、薄切りその他の作業で本発明に従い必要に応じて任意の厚さ又は形状に加工され得ることを理解できよう。

目的とする用途又は作業により、少なくとも高分子微小エレメント16の一部分の形状が図1で示されるように、全体的に球状となることがある。好ましくは、このような微小球体は中空で、各球体が約 $0.1\mu\text{m}$ の厚さを持つシェルを有するものとする。

図1で最も良く示されるように、各高分子微小エレメント16はその中に空隙スペース22を有する。少なくともいくつかの高分子微小エレメント16は、好ましく

は、図3で最も良く示されるように、その中に複数の空隙スペース22を有する。各空隙スペース22が全体的に大気圧より高い圧力のガスを含み、高分子マトリク

クス14の作業面18および副表面24の双方で、微小エレメント16'、それぞれの構造的保全の維持を助けることが好ましい（しかしながら、要求はされない）。

高分子微小エレメントは図11で最も良く示されるように、浸透可能又は孔明け可能なシェル20を有することができ、それにより微小エレメント16'内の空隙スペース22が作業環境に対して開かれる。

図1で最も良く示されるように、本発明の好ましい実施例において、作業面18に位置する高分子微小エレメント16'の少なくとも一部分が作業環境（図示せず）又は研磨スラリーと接触すると軟化する。例えば、メチルセルローズのような水溶性セルローズエーテルは水性研磨スラリーの水分と接触するや否や溶解する。

図1で最も良く示されるように、他の好ましい実施例において、作業面18に位置する高分子微小エレメント16'の少なくとも一部分が作業環境と接触すると直ちに膨張する。例えば、長鎖セルローズエーテルは水性研磨スラリーの水分と接触するや否や膨張する。

製品10は図1から3で最も良く示されるように、作業面18およびそれに隣接する副表面24を有する。好ましくは、作業面18は約 $5\mu m$ から約 $60\mu m$ の厚さとする。製品10の厚さは作業面18の主要平面（図示せず）に対して総体的に垂直な方向で好ましくは約 $300\mu m$ と約 $400\mu m$ の間にあるものとする。

本発明の長所は、製品10が作業環境と接触した時、製品10の作業面18における高分子微小エレメント16'が副表面24に埋め込まれた高分子微小エレメント16よりも硬さが減じることにある。さらに、硬さが減じた高分子微小エレメント16'は硬さが減じた微小エレメントを取り巻く高分子マトリックス14の一部15に対する支持力が減り、それにより高分子マトリックスのその周囲部分15の有効硬度を減ずる。従って、作業面18が全体的に副表面24より柔らかい状態で、少なくとも2つのレベルの硬度が製品10で作られる。

本発明の別の長所は、加工品の表面又は作業環境との接触によるような形で製

品の作業面18が磨耗するにつれ、作業面18に直接隣接する副表面24が新しい作業面となり、2つの硬度レベルが継続的に再生され、このことが加工品のより均一で一貫した研磨およびパッド12のより均一な磨滅を可能にすることにある。

本発明の異なる側面が下記の特定かつ説明的で、限定を付けない例を参照して以下に説明される。

例 1

高分子マトリックスは、約150° Fで、2997 gのユニローヤル アジプレンL-325 (Uniroyal Adiprene L-325) ポリエーテル系ウレタンプレポリマーを768 gの「Curene® 442」(4,4'-メチレンービス[2-クロロアミニ

ン]「MOC A」と混合することで調整された。この温度で、ウレタン/多官能アミン混合物は約2.5粉のポットライフ (pot life) (「低粘度領域」) を有する。

この低粘度領域の間、エクスパンセル 551 DE (Expancel 551 DE) 中空高分子微小球体69 gが、高分子混合物とロデール社 (Rodel Inc.) の高速剪断調合および混合装置を用いて微小球体を高分子混合物中に全体的に均一に配分するため 3450 rpmで調合され、混合物が低粘度領域の間に従来のモールドに移され、ゲル化のため 15 分間放置された。

そのモールドが次いでコッホ オープン社 (Koch Oven Corporation) から市販で入手できるような、硬化オープン内に置かれた。混合物はオープンで約200 Fにおいて約 5 時間にわたり硬化された。硬化後にオープンへの電力が遮断され、成形された製品10の温度が約70° F (室温) になるまで混合物がオープンで約 4 – 6 時間にわたって放冷された。成形製品は次いで研磨パッドを形成するため切斷された。その結果生じた研磨パッド12の微小球体間の平均距離は約 $75\mu\text{m}$ と約 $300\mu\text{m}$ の間にあると思われる。

図4に示されるように、約 1 mmの間隔の模様又はチップを有する典型的な半導体デバイスを平坦化するためパッドが用いられた時、平坦化率 (μm^{-1}) はエクスパンセル (Expancel) 微小球体が埋め込まれた20ミル厚のウレタンパッド (四

角の記号で示す)について、微小球体を持たない同様のウレタンパッド(丸の記号で示す)の4倍大きい。換言すれば、図4は本発明に従う微小エレメントが埋め込まれたウレタンパッドを用いると、微小エレメントを持たないウレタンパッドの4倍早くデバイスが平坦化されることを示す。

図10に示されるように、成形された製品の比重は微小球体の流量が増加するにつれて減少する。一般的に、パッドの比重が約0.75から約0.8であることが好ましいが、これはエクスパンセル(Expancel)微小球体の流量毎分約53gに相当する。

例2

高分子マトリックスが2997gのユニローヤルアジプレン L-325 (Uniroyal Adiprene L-325) ウレタンを 768g の「Curene® 442 MOCA」と混合し、ウレタンポリマーをペンシルバニア州アレンタウンのエアープロダクツ アンド ケミカルズ社 (Air Products and Chemicals Corporation) から市販で入手できる、部分的にアセチレートされたポリビニールアルコール粉末87gと高速剪断調合することで調整された。低粘度領域の間(2.5分)、混合物が例1の製品のそれと同様の仕方でモールドに注入され、ゲル化の上でオープン約225°Fで約6時間にわたり硬化され、室温になるまでさまたされた。ウレタンのアミン基(MOCA amino groups)との遙に速い反応の故に、基本的にポリビニールアルコールのOH基とウレタンプレポリマーのイソシアネート基にいかなる反応も発生していないと思われる。

例3

高分子マトリックスが3625gのアジプレン L-213 (Adiprene L-213) を930gの「Curene® 442 MOCA」と混合することで例1のそれと同様

の仕方で調製された。低粘度領域の間(約2.5分)、ニューヨーク州タッカホーのフリーマンインダストリー社(Freeman Industries Inc.)から市販で入手できる、ペクチン粉末58gがウレタンポリマーと高速剪断調合されてペクチン粉末をウレタン混合物全体に均一に配分した。低粘度領域の間(2.5分)、この結果

生じたウレタン／ペクチン混合物が例1で示されたものと同様の仕方でモールドに注入され、ゲル化の上で約225° Fで約6時間にわたり硬化され、さまされ、処理された。

例4

高分子マトリックスが2997 gのアジプレン L-325 (Adiprene L-325) をニュージャージー州パリシバニーのバスフ ケミカルズ社 (BASF Chemicals Corp.) 又はニュージャージー州ウエインのジーエーエフ ケミカルズ社 (GAF Chemicals Corp.) から市販で入手できる、65gのポリビニルピロリドン粉末と約30秒間混合して均質の調合物を作ることで調製された。「Curene

442M O C A」(768 g)が約212-22 Fの温度で溶かされ、ウレタン／ポリビニルピロリドン混合物と高速剪断調合され低粘度領域の間、すなわち、2.5分が経過する前にモールドに注入された。この結果生じた混合物が例1で示されたものと同様の仕方でゲル化の上、約225° Fで約6時間にわたり加熱されてさまられ、研磨パッドの形に切断された。

例5

高分子マトリックスが3625 gの「Adiprene L-213」を930gの「Curen

e® 442M O C A」と混合することで調製された。低粘度領域の間、65gの白色、

自由流動性を持つハイドロキシエチルセルローズ (hydroxyethylcellulose) [コネチカット州ダンベリーのユニオン カーバイド ケミカルズアンド プラスティック社 (Union Carbide Chemicals and Plastics Corp.) から市販で入手できる]がウレタン混合物と調合された。ハイドロキシエチルセルローズ (hydroxyethylcellulose) は有機溶剤中で不溶性であるが、温水又は冷水中で溶解する。複合混合物が次いで例1に示されたものと同様の仕方で処理された。

図5-9で最も良く示される別の実施例において、製品10の作業面18はさらに凹面および／又は凸面部分又は加工構造28を備えるミニ又はマクロサイズのパターン又は溝26を設けることができる。溝26は作業面18の少なくとも一部分に作業

面18を機械加工、浮彫り、ターニング、研磨、模写およびレーザ加工のような機械的溝付け法により形成できる。当業者は、溝26が例えばエッチングのような種々の他の機械的又は化学的方法により形成できることを理解できよう。

作業面18を溝付けすることにより、50%まで又はそれ以上の表面を露出して研磨の間における滓の除去を容易にすることができる。これに加えて、作業面18の

溝付けは微小エレメント16'が作業環境に対して露出する数を増やすことで研磨作用を強化する。溝26は必要に応じて様々なパターン、輪郭、溝、渦巻き、半径、ドット、又は他の任意の形状で形成できる。パッド12の作業面18を溝付けすることは、微小規模で一連の硬度変化を付けることになる。例えば、加工構造28は、より硬い副表面24に加えて硬いコアと柔らかい外表面を持つ円錐又は穂先を形成するように成形できる。

好ましくは、加工構造28は約0.1mmから約10mmの間の距離で間隔をあけ、約1mmと約10mmとの間の深さを有する。一般的に、加工構造28が第1の寸法(first dimension)で高分子微小エレメント16の平均直径の約1000倍よりも小さい長さを有することが好ましい。加工構造四が高分子微小エレメント16の平均直径の約2000倍よりも小さい深さを有することも好ましい。

図5と6で最も良く示されるように、作業面18は約 $1000\mu m$ と5mmの間の幅を有する加工構造3を含むミニサイズの溝を備えることができる。図5と6で示されるミニサイズの溝は偏心円パターンであるものの、当業者はミニサイズの溝が上述したものを含む渦巻きその他のパターンとなり得ることを理解できよう。

図7と8で最も良く示されるように、作業面18はその各々が約5mmより大きい幅を有する加工構造28を含むマクロサイズの溝を備えることができる。図7と8で示されるように、ミニサイズの溝は全体的に方形の格子であるものの、当業者はミニサイズの溝が必要に応じて上述したものを含む任意のパターンで形成できることを理解できよう。

マクロサイズの溝およびミニサイズの溝は浮彫り、ターニング、研磨、模写およびレーザ加工のような典型的機械加工法および当業者に周知の様々な他の方法により形成できる。

例 6

標準的旋盤および単一先端工具を用いて、円形および方形格子パターンそれを、旋盤又はフライス盤の回転板に真空装着された作業面18の上に重ね合わせることにより、図5から8の示す作業面18が切削された。組合せ切削工具 (gang ed cutting tools) あるいはぎざぎざ歯 (serrated teeths) が定間隔に付けられた特注切削コーム (combs) を有する従来のフライス盤が、作業面18を所望のパターンに加工するのに用いられた。

図5に最も良く示されているように、環状のミニサイズの溝が研磨パッドに付けられて1.397mm (0.055") のピッチを有する溝を形成し、それぞれの溝は0.356mm (0.014") の深さを有する。溝の形状は図6に示されるように、パッドの内径に向かって60度の傾斜を持つコ歯ねじ形状 (buttress thread) である。

図7と8に示されている方形格子マクロサイズの溝28は、水平フライス盤上で加工されて、幅0.813mm (0.032") および深さ0.635mm (0.025") の溝を持つ複数の方形を作り、この溝によって6.35mm (0.025") の加工構造28が定められる。

図9で最も良く示されるように、作業面18は炭酸ガスレーザの使用により生じた、約 $1000\mu m$ と5mmの間にある幅を有する加工構造28を含むミニサイズの溝を備えることもできる。好ましくは、ミクロサイズの溝は作業面18上の碎片パターンの形状で作られるものとする。ここで定義する「碎片パターン (fractal pattern)」とは、加工構造が相互に異なる反復加工構造を有する反復パターンを意味する。碎片パターンは、コッホ アイランド アンド レイク (Koch Island & Lake) 碎片パターンのゴスパーアイランド (Gosper Island) 変形 (「Gosper pattern」) (図9に示される) のような確定的又は非確定的数学的式 (mathematical formulas) により作ることができる。適切な碎片モデルには円形、球形およびスイスチーズ トレマス (tremales) がふくまれるもの、当業者は必要に応じて本発明に従い他の適切な碎片パターンが使用できることを理解できよう。好ましくは、碎片パターンは雑然とした (chaotic) 又はランダムな形とする。

例 7

図9で最も良く示されるように、溝又はミニサイズの溝は100ワットの連続波出力を有する典型的な炭酸ガスレーザを用いて研磨パッド12に加工された。電力定格、出力およびビーム焦点は約0.458mm (0.018") の深さと約0.127mm (0.005") 以下の幅を持つ溝を切削するように選択された。ミニサイズの溝は上

述したコッホアイランド アンド レイク (Koch Island & Lake) 碎片パターンのゴスパー アイランド (Gosper Island) 変形であった。碎片パターン像はレーザビームの動きを制御してパッド12の作業面18に碎片パターンを形成する従来のコンピューターの数値制御装置へ電子的に読み込まれ、プログラムされた。気体痕の蓄積を防ぐために、接着遮蔽物 (adhesive mask) がパッド上に置かれた。この接着遮蔽物は同時に、溝の縁に溶着する付随マイナー (attendant minor) も減少させた。

別の方法として、又は追加的に、ミニサイズの溝を形成するために、隔離「メサ (mesa)」パターンを作業面18に浮き彫りすることができる。例えば、従来の30トンプレス機を用いて約25トンの圧力を加え、パッド12の作業面18にミニサイズの溝を浮き彫りすることが出来る。浮き彫り効果を強化するため、熱を加えることができる。

本発明に従う製品10以下を利用する、半導体デバイスの表面を平坦化する本発明に従う方法が一般的に以下で説明される。

図1-3において、本方法は一般的に高分子マトリックス14を備える製品10又は110を設ける初期段階を具備する。高分子マトリックス14は複数の高分子微小エレメント16が含浸されている。高分子マトリックス14を設け、マトリックス14に微小エレメント16を含浸する段階の詳細は上述されており、そのこれ以上の論議は不必要であると考えられ、際限がないと思われる。好ましくは、製品10又は110の作用面18は溝付けされ、加工構造28を形成して拡大された作業面を設け、作業面が全体的に平坦であれば通常は露出されない微小エレメントを作業環境に對して露出するものとする。

本方法は製品10又は110の作業面18の少なくとも一部分を、製品10又は110の作業面18における高分子微小エレメント16'が隣接する副表面24に位置する高分子

微小エレメント16よりも硬さが減じるように作業環境に接触させる段階をさらに具備する。例えば作業面18の近傍に位置する高分子微小エレメント16の少なくとも一部分のシェル20の一部分がその一部分を薄切り、研削、切断および孔明けのうち少なくとも一つの方法により、或いは化学的にシェル20の一部分を変化又は軟化することにより開かれ、作業面18の高分子微小エレメント16'の一部分を

副表面24に位置する微小エレメント16より硬さが減ずるようにする。どのようにして作業面18における高分子エレメント16'の硬さが減らせ得るかに関する詳細は上述されており、そのこれ以上の論議は不必要であると考えられ、際限がないと思われる。

本方法は半導体デバイス（図示せず）の表面（同様に図示せず）を製品の作業面18の少なくとも一部分に、半導体デバイスの表面が十分に平坦化されるよう接觸される段階をさらに具備する。製品10又は研磨パッド12は当業者に周知のような従来の研磨機に取り付けられる。好ましくは、作業面18は平坦化される半導体デバイスの表面に全体的に平行に向けられ、例えば、必要に応じて半導体デバイスの表面を平坦化又は研削するように直線又は円形の摺動接觸で動かされるものとする。

パッド12の作業面18が半導体デバイスの表面との摺動接觸で研削されるにつれ、副表面24の一部分が露出され、副表面24の微小エレメント16が研削されるか又は化学的な変化を受けるか、或いは軟化されて前に研削された作業面に類似する物理的特性を有する新しい作業面18を形成する。従って、半導体デバイスの表面と接觸する作業面18が実質的に連続して再生され、半導体デバイスの表面に終始一貫した平坦化又は研磨作用を及ぼす。

本発明に従う製品の作業面18を再生する本発明に従う方法が一般的に以下で説明される。

図11において、本方法は高分子マトリックス14を備える製品410又はパッド12を設け、マトリックス14に複数の高分子微小エレメント16を含浸する初期段階を具備する。製品10を形成する段階の詳細は上述されており、そのこれ以上の論議は不必要であると考えられ、際限がないと思われる。

本方法は作業面18の近傍に位置する高分子微小エレメント16の少なくとも一部のシェル20の少なくとも一部分を、開口した微小エレメント16'が副表面24の微小エレメント16より硬さが減ずるように開口する段階をさらに具備する。高分子微小エレメントを開口する段階は微小エレメント16のシェル20各々の一部分を薄切り、研削、切断および孔明けのうち少なくとも一つを備えることができる。図11で最も良く示されるように、作業面18における微小エレメント16'のシェ

ル20はその一部分が図11で断面で示されている組み合わせ(cambined) ポメルゲーション(pommelgation) および孔明け装置Iにより孔明けできる。装置30は作業面18と微小エレメント16に孔明けするに十分な剛性を有する任意の材料、例えばステンレススチール、アルミニウムその他の金属から形成することができる。装置30は作業面18の近傍に位置する高分子微小エレメント16のシェル20の少なくとも一部分に孔を明ける複数の鋭い工具又は針32を備える。

針32に加えて、装置30は針32が作業面18に深く孔明けし過ぎることを防ぐ、少なくとも一つの、好ましくは複数のパッドMを備える。好ましくは、針32は作業面18に約 $60\mu m$ の深さで孔を明けるものとするが、当業者は装置30の孔明け深さが必要に応じて $60\mu m$ から増減する任意の深さをとり得ることが理解できよう。例えば、 $60\mu m$ より大きな深さに達する作業面18に孔を明けるため、長い針32を用いることができる。

当業者は必要に応じて複数回数にわたって微小エレメント16が開口され、又はパッド12が孔明けされ得ることが理解できよう。

別の実施例においては、作業面18の近傍に位置する高分子微小エレメント16のシェル20の少なくとも一部分が、作業面18における部分的に変化した高分子微小エレメント16が副表面24に埋め込まれた高分子微小エレメント16より硬さが減ずるよう作業環境により化学的に変化又は軟化される。例えば、高分子微小エレメント16は水を含む作業環境に接触した時に少なくとも一部分が溶解するメチルセルローズ又は水酸化プロピルメチルセルローズを備える水溶性セルローズエーテルから形成できる。

前述の説明から、本発明が半導体デバイスのような加工品の表面を変化する製

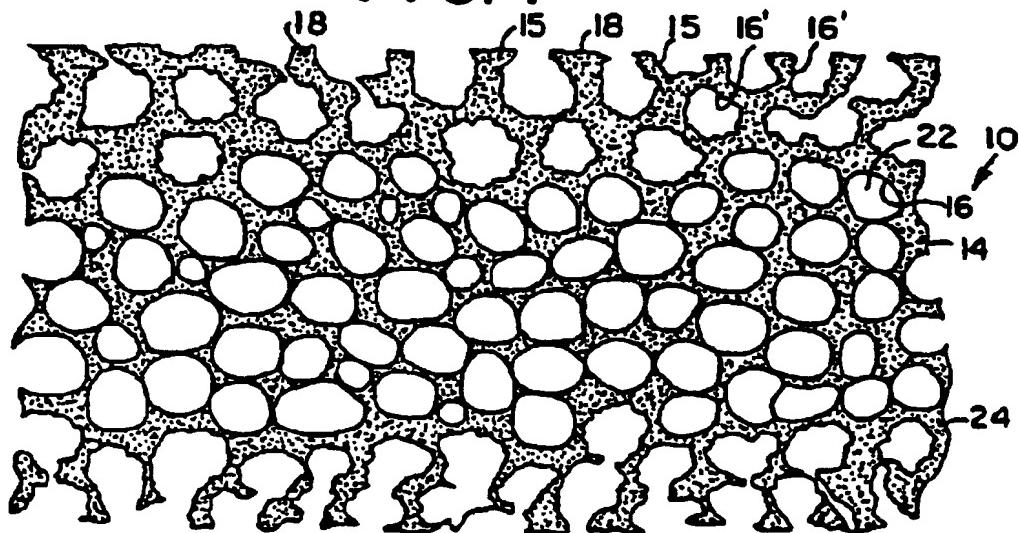
品、およびこのような製品の作業面の一部分に位置する高分子微小エレンメントの有効剛性を減少し、このような製品の作業面を再生し、さらに半導体デバイスの表面をこのような製品を利用して平坦化する方法を具備することが理解できる。本製品は基板その他の加工品をより迅速かつ均一に研磨又は平坦化するため使用できる。

上述実施例の広い発明的着想から逸脱することなく実施例に他の改変を加え得ることは当業者により認識されよう。従って、本発明が開示された特定実施例に

限定されず、添付の特許請求範囲により定義される本発明の精神と範囲内にあるすべての変更を包含する意図のあることが理解される筈である。

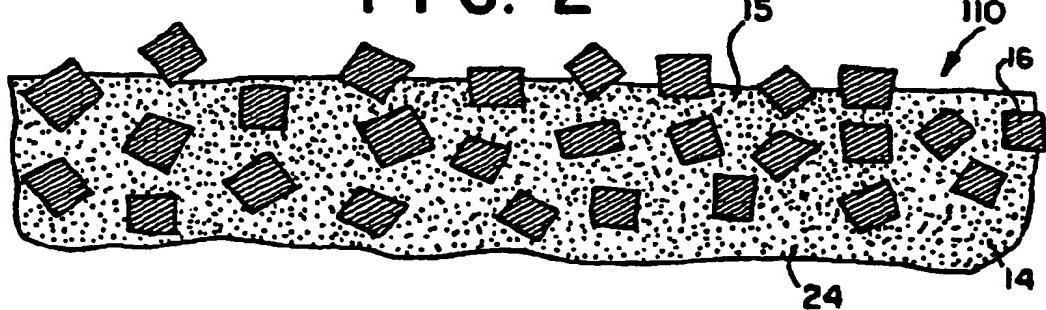
【図1】

FIG. 1



【図2】

FIG. 2

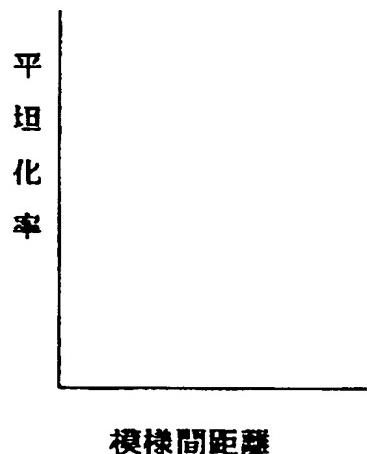


【図3】

FIG. 3



【図4】



【図5】

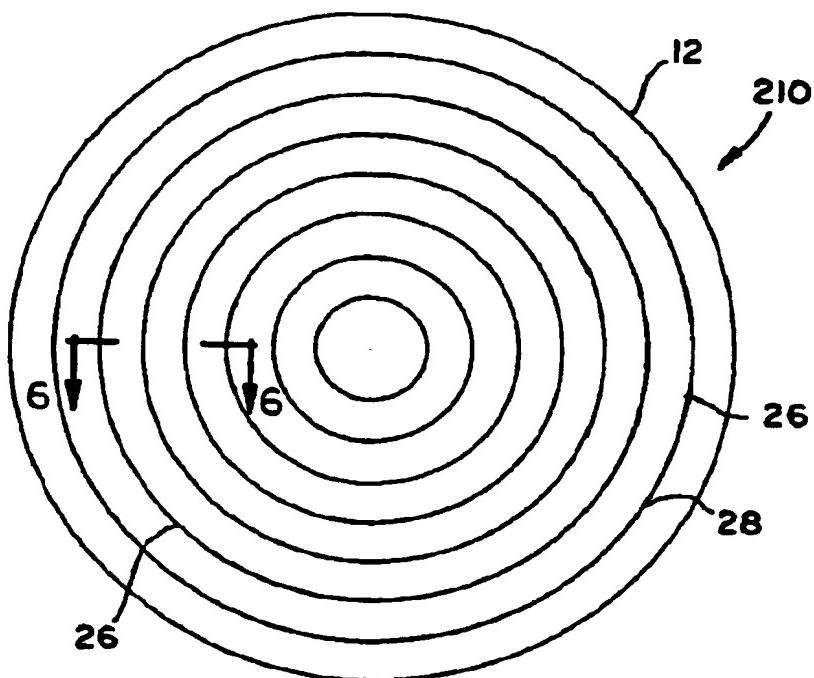


FIG. 5

【図6】

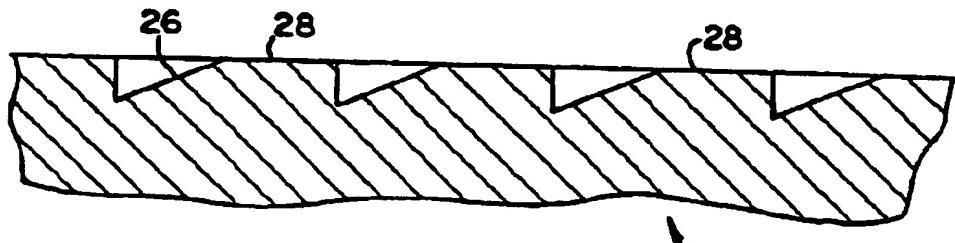


FIG. 6

【図7】

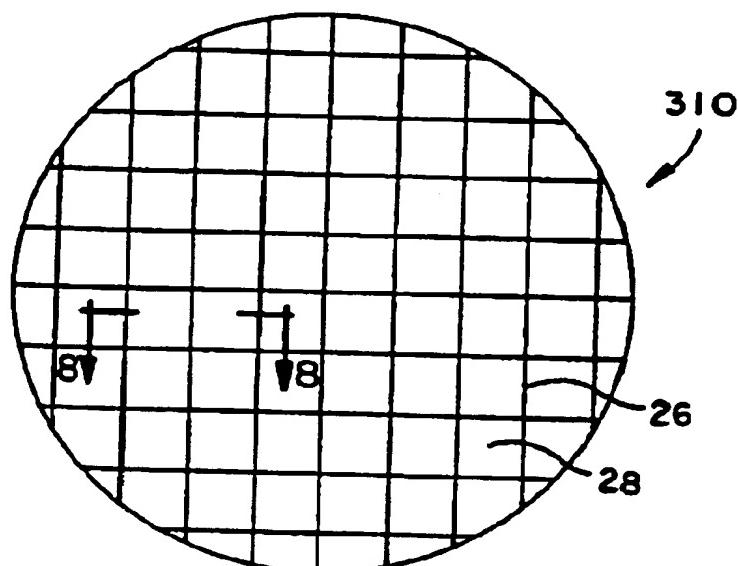


FIG. 7

【図8】

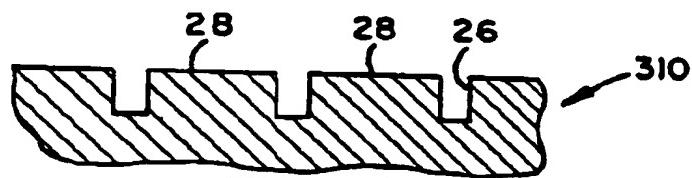
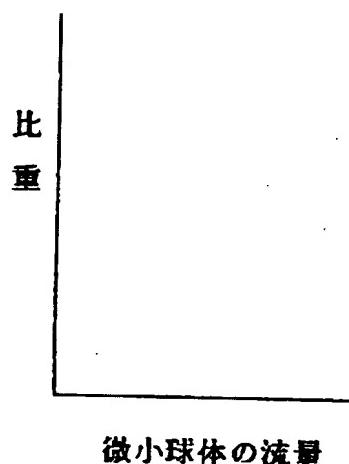
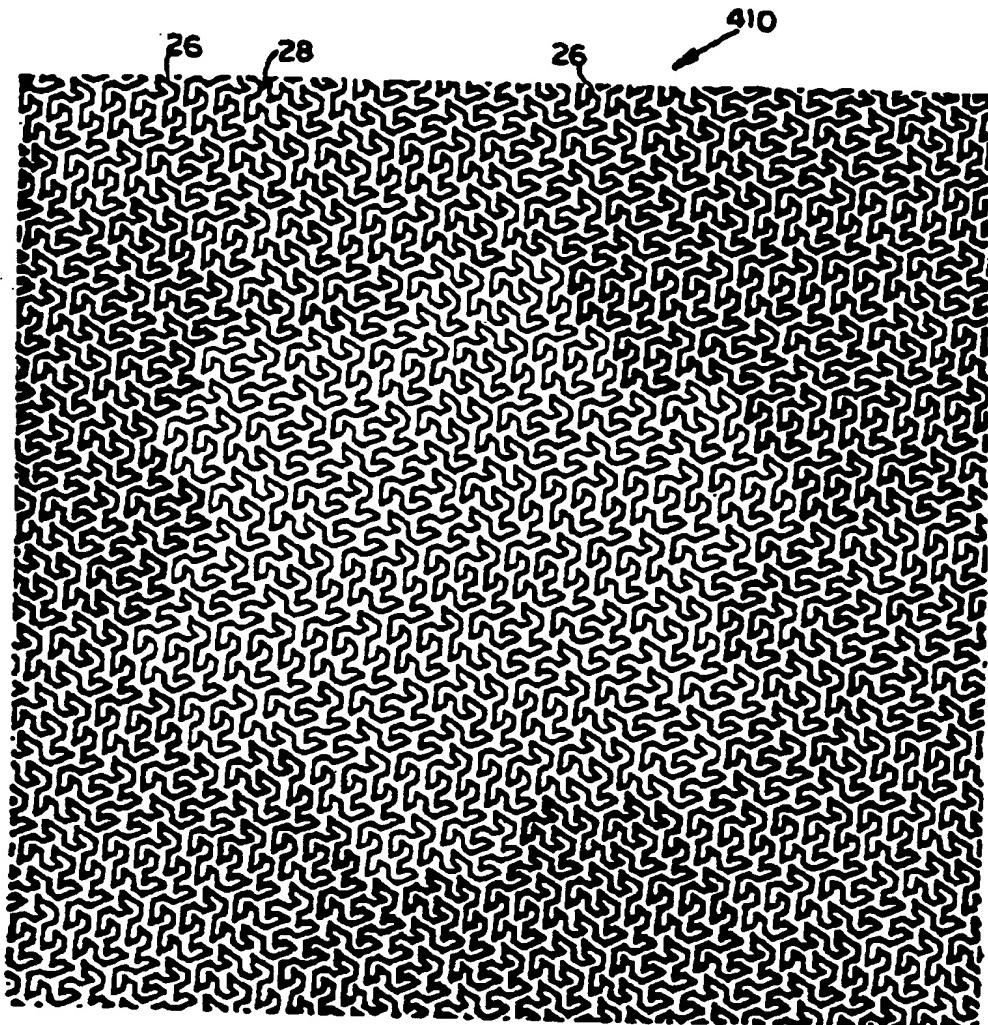


FIG. 8

【図10】



【図9】

FIG. 9

【図11】

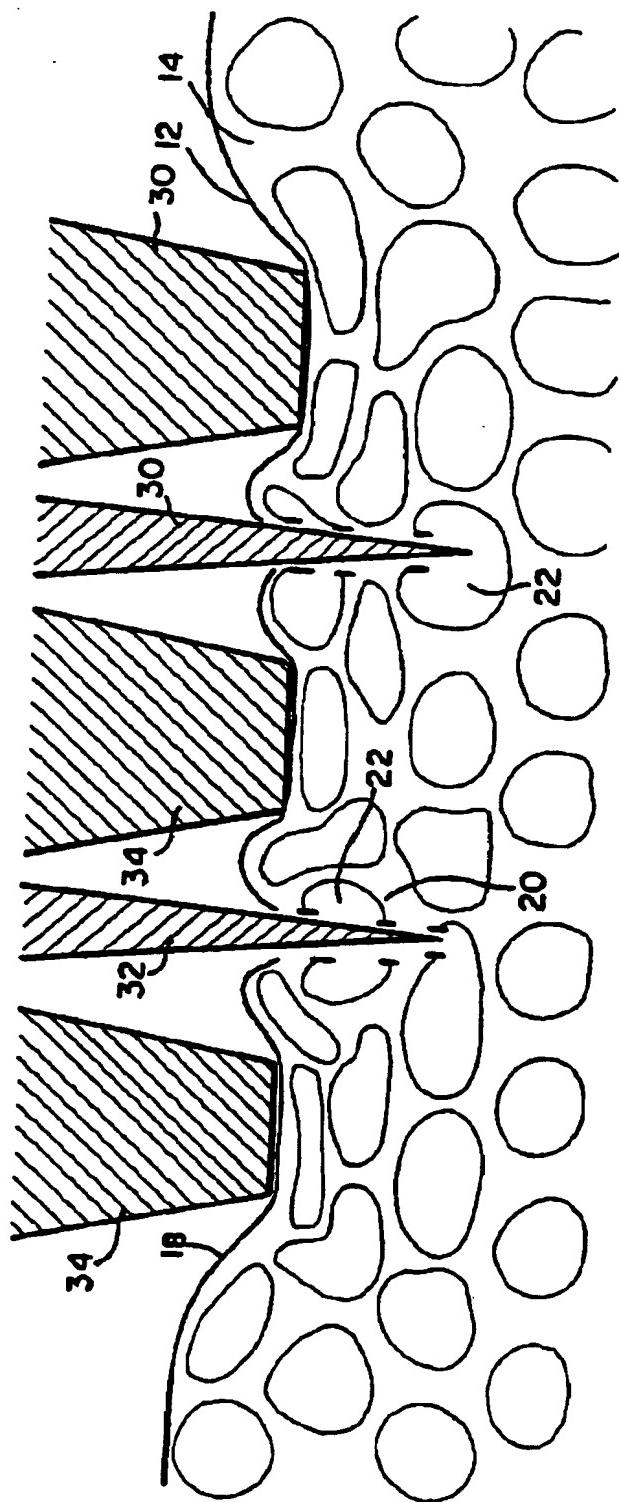


FIG. 11

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No:
PCT/US93/07256

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER																				
IPC(S) :Please See Extra Sheet. US CL :Please See Extra Sheet. According to International Patent Classifications (IPC) or to both national classification and IPC																				
B. FIELDS SEARCHED																				
Minimum documentation searched (classification systems followed by classification symbols) U.S. : 428/141, 143, 147, 323, 327; 51/296, 298, 302, 303; 437/225; 257/618; 427/180																				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched																				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) APS-U.S. PATENTS TEXT SEARCH HOLLOW(10A) MICROSPHERES AND (ABRASIVE OR GRIND? OR POLISH?)																				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT																				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																		
Y	US, A, 3,928,949 (WAGNER) 30 DECEMBER 1975 Figure 2, column 5, lines 20-25	1-36																		
Y	US, A, 4,799,939 (BLOECHER) 24 JANUARY 1989 Column 2, lines 5-15.	1-36																		
Y	US, A, 2,806,772 (ROBIE) 17 SEPTEMBER 1957 Figures 2 and 3.	18-23																		
Y	US, A, 4,927,432 (BUDINGER) 22 MAY 1990 Column 1, lines 10-40.	25, 36																		
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.																				
<table border="0"> <tr> <td>* Special categories of cited documents:</td> <td>"T"</td> <td>later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</td> </tr> <tr> <td>'A'</td> <td>"X"</td> <td>earlier document published on or after the international filing date</td> </tr> <tr> <td>'E'</td> <td>"X"</td> <td>document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</td> </tr> <tr> <td>'L'</td> <td>"T"</td> <td>document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> </tr> <tr> <td>'O'</td> <td>"T"</td> <td>document published prior to the international filing date but later than the priority date obtained</td> </tr> <tr> <td>'P'</td> <td>"R"</td> <td>document member of the same patent family</td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents:	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	'A'	"X"	earlier document published on or after the international filing date	'E'	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	'L'	"T"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	'O'	"T"	document published prior to the international filing date but later than the priority date obtained	'P'	"R"	document member of the same patent family
* Special categories of cited documents:	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention																		
'A'	"X"	earlier document published on or after the international filing date																		
'E'	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone																		
'L'	"T"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means																		
'O'	"T"	document published prior to the international filing date but later than the priority date obtained																		
'P'	"R"	document member of the same patent family																		
Date of the actual completion of the international search 07 September 1993	Date of mailing of the international search report 04 NOV 1993																			
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. NOT APPLICABLE	Authorized officer  WILLIAM WATKINS Telephone No. (703) 308-2351																			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US93/07256

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:
IPC (5):**

C08J 3/14; C09K 3/14; H01L 21/304, 21/463, 29/34; B05D 1/12, 3/10, 3/12; B32B 3/20, 3/30

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:
US CL.:**

428/141; 51/296; 437/225; 257/518; 427/180

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,
DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M
C, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG
, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN,
TD, TG), AT, AU, BB, BG, BR, BY,
CA, CH, CZ, DE, DK, ES, FI, GB, H
U, JP, KP, KR, KZ, LK, LU, MG, MN
, MW, NL, NO, NZ, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SK, UA, VN

(72)発明者 ロバーツ ジョン ヴィー. エイチ.
アメリカ合衆国 デラウェア州 19702
ニューヨーク ウエストカントリーレーン

17

(72)発明者 マクレーン ハリー ジョージ
アメリカ合衆国 デラウェア州 19709
ミドルタウン シュガーバインドライブ
257

(72)発明者 ジェンセン エルミール ウィリアム
アメリカ合衆国 デラウェア州 19720
ニューキャッスル サウスデュポンハイウ
エー 325

(72)発明者 バディンガー ウィリアム ディー.
アメリカ合衆国 デラウェア州 19713
ニューヨーク ベレーヴロード 451